

Family list1 family member for: **JP9031115**

Derived from 1 application

1 LIGHT-INDUCED VAPOR DEPOSITION POLYMERIZATION METHOD**Inventor:** TAMADA MASAO; OMICHI HIDEKI**Applicant:** JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST**EC:****IPC:** C08F2/48; C08F2/00; C23C14/28 (+6)**Publication info:** **JP9031115 A** - 1997-02-04

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

LIGHT-INDUCED VAPOR DEPOSITION POLYMERIZATION METHOD

Patent number: JP9031115
Publication date: 1997-02-04
Inventor: TAMADA MASAO; OMICHI HIDEKI
Applicant: JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST
Classification:
- **international:** C08F2/48; C08F2/00; C23C14/28; C08F2/46;
C08F2/00; C23C14/28; (IPC1-7): C08F2/48; C08F2/48;
C23C14/28
- **european:**
Application number: JP19950177700 19950713
Priority number(s): JP19950177700 19950713

Report a data error here

Abstract of JP9031115

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a light-induced vapor deposition polymerization method whereby a vinyl monomer is stably formed into a high-purity high-molecular-weight thin film suitable for organic EL elements and polymer liquid crystal elements. **SOLUTION:** An organic polymer film is made on a substrate by irradiating a vinyl monomer vaporized from a vaporization container with ultraviolet rays or laser beams under conditions of a vacuum of 10<-5> -10<-2> Pa.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-31115

(43)公開日 平成9年(1997)2月4日

(51)Int.Cl.⁶
C08F 2/48
C23C 14/28識別記号
MDH
MCTF I
C08F 2/48
C23C 14/28MDH
MCT

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全8頁)

(21)出願番号 特願平7-177700

(22)出願日 平成7年(1995)7月13日

(71)出願人 000004097

日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(72)発明者 玉田 正男

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所高崎研究所内

(72)発明者 大道 英樹

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所高崎研究所内

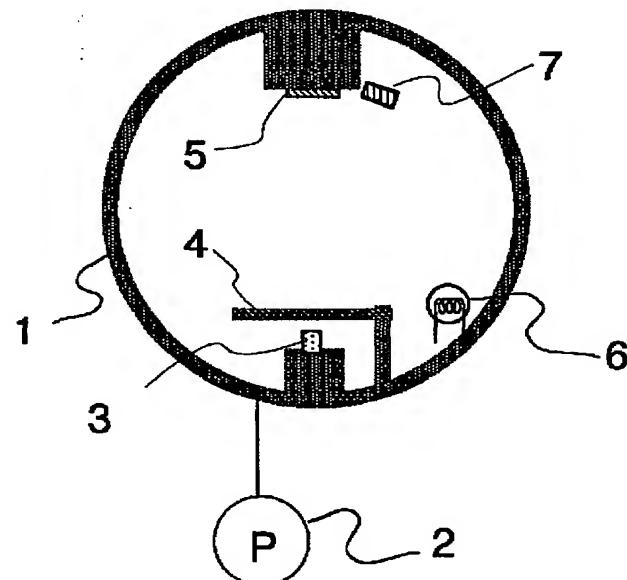
(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54)【発明の名称】光誘起蒸着重合法

(57)【要約】

【課題】 ビニルモノマーを用いて、有機EL素子や高分子液晶素子に適した、高分子量、高純度の薄膜の作成が安定して可能となる、光誘起蒸着重合法を提供することを目的とする。

【解決手段】 蒸発容器から蒸発させたビニルモノマーに、 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ Paの真空条件において、紫外線またはレーザー光を照射することにより、基板上に有機高分子薄膜を作成する光誘起蒸着重合法の構成手段とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蒸発容器から蒸発させたビニルモノマーに、 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ Paの真空条件において、紫外線またはレーザー光を照射することにより、基板上有機高分子薄膜を作成することを特徴とする光誘起蒸着重合法。

【請求項 2】 前記有機高分子薄膜の作成を、前記基板周辺温度が-30～30℃の条件で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の光誘起蒸着重合法。

【請求項 3】 前記有機高分子薄膜の作成において、ビニルモノマーの蒸発を30～80℃の温度に加熱することにより行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光誘起蒸着重合法。

【請求項 4】 前記ビニルモノマーの蒸気圧が、室温(25℃)において、10 Pa以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の光誘起蒸着重合法。

【請求項 5】 前記ビニルモノマーが、N-ビニルカルバゾールモノマーであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の光誘起蒸着重合法。

【請求項 6】 前記蒸発容器と前記基板との距離が、前記ビニルモノマーの平均自由行程以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の光誘起蒸着重合法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光誘起蒸着重合法に関し、特に特定真空条件で薄膜作成することにより、高分子量、高純度の薄膜作成が可能となり、結果として例えば有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に用いられた場合には、低電圧駆動が可能で、長期発光特性等に優れ、高分子液晶として用いられた場合には、解像度や電圧応答性に優れたビニル化合物を含む有機高分子薄膜が得られる光誘起蒸着重合法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ビニル化合物の有機高分子薄膜作成方法としては、スピンドルコート法やウエットプロセス方法等が知られていた。

【0003】 これらは、例えば、

(1) 予めビニルモノマーをラジカル発生源とともに溶剤に溶かし、そして加熱することにより重合反応を起こさせ、高分子量化させる、いわゆる溶液重合法等によりビニル化合物を作製しておく。

【0004】 (2) 次に、その溶剤に入ったビニル化合物を、回転円盤上に基板をおいて、遠心力をを利用して塗布するスピンドルコート法やナイフコーナーやロールコーナーあるいはダイコーター等を用いるウエットプロセス法により、基板に塗布される。

【0005】 (3) そして、溶剤を加熱等の手段により、乾燥、除去する方法等を内容とするものである。

10

【0006】 しかしながら、スピンドルコート法やウエットプロセス両方法とも、残存溶剤や残存モノマー量が多く、高純度で緻密な薄膜を作ることは一般に困難であった。また、数 nm～数 μ mの均一でかつ平滑な高分子薄膜を安定して作成することは困難であった。

【0007】 従って、従来方法により得られた高分子材料では、有機EL素子に用いられた場合には、長期発光特性等に劣り、高分子液晶として用いられた場合には、解像度や電圧応答性が低い等の問題が見られた。

20

【0008】 一方、近年、超電導関連、金属、セラミックス等の分野において、光CVD技術の使用が提案されている。かかる方法は、金属やセラミックス等を対象としており、一般に $10^2 \sim 10^4$ Pa等の条件で、反応容器内に導入された反応ガス等に、レーザー光等を照射することにより、エネルギーを供給し、基板上に、金属やセラミックスの薄膜を作成するものである。

20

【0009】 しかしながら、光CVD技術は、酸素などのコンタミネーションを嫌う分野や原子層エピタキシ(ALD)の分野でのみ一部、 10^{-3} Pa程度の高真

20

空で行われていたものの、蒸発しやすいビニルモノマーに応用された例はない。なんとならば、 $10^2 \sim 10^4$ Pa等の光CVDの一般的真空条件でかかる技術をビニルモノマーに応用しても、基板からビニルモノマーが再蒸発てしまい、重合はほとんど起こらず、結果として、未反応のモノマーが若干基板に付着する程度である。従って、事実上、ビニルモノマーから基板上に、薄膜作成することは困難であるという問題が見られた。

30

【0010】 さらに、真空蒸着により、ビニル化合物の高分子を用いて、有機高分子薄膜を作成しようとする方法が試みられている。これは、平均分子量が、例えば200,000～800,000程度のビニル化合物の高分子を、 10^{-3} Pa程度の高真空で蒸着を行うものである。

30

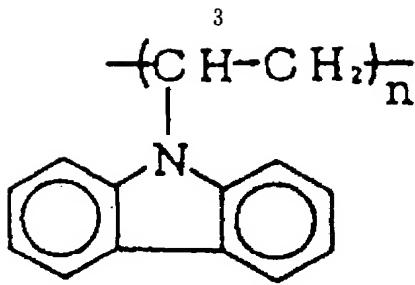
【0011】 しかしながら、蒸着前は例えば200,000～800,000程度の平均分子量を有するビニル化合物が、蒸着加熱により、800以下に著しく分解、低下てしまい、有機EL素子の用途においては、EL素子の駆動電圧が高くなったり、高分子薄膜が結晶化して、発光特性が経時で著しく低下するという問題が見られた。

40

【0012】 一方、有機EL素子用高分子として、近年、下式で表されるポリビニルカルバゾール(PVCz)が着目されている。従って、かかる高分子を使用して、塗布法や真空蒸着法により、有機EL素子を作成し、駆動電圧の研究や発光特性の研究が盛んに行われている。

【0013】

【化1】



しかしながら、式中、ポリビニルカルバゾールのカルバゾール基の部分が、いわゆる“嵩高く”、従ってビニル基の衝突が不十分となりやすく、ランダムにビニルカルバゾールのモノマーが裁置し、単に紫外線等を照射するなどの光重合法では、重合反応が一般に困難であるという問題があった。

【0014】

【本発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明は、配向制御性に優れた真空蒸着法とモノマーの分子流を活性化させて反応生成物を堆積させるというCVD技術の双方の特徴を有し、光誘起蒸着重合法を用いたビニル化合物を含む有機高分子薄膜の作成方法に関し、特に特定真空条件で薄膜作成することにより、所定の基板に飛来する分子流速を制御し、高分子量、高純度の薄膜作成を容易可能とするものである。

【0015】また、本発明は、基板周辺温度を所定の値にしたり、一定の蒸発速度を有するモノマーを選択したり、あるいはモノマーの蒸発容器（例えばルツボ）と基板との距離をモノマーの平均自由行程以下とすることにより、結果として、モノマーが基板上で再蒸発するまでの滞留時間を、より容易に制御することにより、適当な分子量を有する薄膜作成を安定して得られることを可能とするものである。

【0016】さらに、本発明は、ポリビニルカルバゾール等の“嵩高い”基を有するために、単に、紫外線を照射するだけでは、一般に重合困難なビニルモノマーであってもビニルモノマーの配向性を向上させ、ビニル基の衝突回数を向上させ、結果として高分子量の薄膜作成を可能とするものである。

【0017】従って、本発明により得られた高分子薄膜は、例えば有機EL素子として用いられた場合には、分子間のホールのホッピング伝導を防止して、駆動電圧が低く、長期発光特性等に優れ、また高分子液晶として用いられた場合には、不純物が少なく解像度や電圧応答性に優れた高分子薄膜材料が得られる方法を提供することを目的とするものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、蒸発容器から蒸発させたビニルモノマーに、 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ Paの真空条件において、紫外線またはレーザー光を照射することにより、基板上有機高分子薄膜を作成する光誘起蒸着重合法であることを必須構成要件としたものであ

る。以下、本発明を構成要件等に分けて詳細に説明する。

【0019】（ビニルモノマー）本発明に適用可能なビニルモノマーは、重合可能なオレフィン基を有するモノマーまたはオリゴマーと定義され、一般的なビニル基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ）はもちろんのこと、アリル基（ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ ）等を含む広い概念である。

【0020】また、重合可能なオレフィン基の数も、モノマー中に少なくとも1つあればよく、反応性の高い、あるいは有機高分子を架橋させた薄膜を得たい場合には、2つ以上の重合可能なオレフィン基を有することが好適である。更に、重合可能なオレフィン基の位置も、必ずしもモノマー末端にある必要はない。

【0021】その他、本発明に適用可能なビニルモノマーは必ずしも単量体に限らず、モノマー数個が連結した、いわゆるオリゴマーも、本発明の目的、効果を逸脱しない限り含み、単独でもしくは更にモノマーと併用して使うことも可能であり、より残存モノマーを減少させられ、重合速度が速い点で好適である。

【0022】次に、好適なビニルモノマーの蒸気圧について説明すると、かかる蒸気圧は、ビニルモノマーの蒸発速度に密接に関係しており、具体的には、室温（25°C）において、10 Pa以下が好適である。ビニルモノマーの蒸気圧が10 Paを超えると、容易にモノマーが蒸発してしまい、容器を真空状態にする間に、蒸発するモノマー量が多くなり、非経済的なためである。また、結果として、蒸発速度が速くなり、モノマーが基板上に滞留し、重合する速度よりも、再びモノマーが基板から蒸発する速度が早くなり、基板上に蒸着されて積層される高分子量が少なくなるおそれがあるためである。

【0023】さらに本発明に好適なビニルモノマーの蒸発速度等について説明すると、 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ Paの真空度、かつ30～80°Cの温度条件において、該ビニルモノマーの蒸発速度が、0.1～50 nm/minの範囲のものが好適である。ビニルモノマーの蒸発速度が、0.1 nm/min未満では、高分子薄膜蒸着速度が著しく遅くなり、非能率的になるおそれがあるためである。また、一方、ビニルモノマーの蒸発速度が、50 nm/minを超えると、上述のように、モノマーが基板上に滞留し、重合する速度よりも再びモノマーが基板から蒸発する速度が小さくなり、結果として基板上に蒸着されて積層される高分子量のものが少なくなるおそれがあるためである。

【0024】なお、30～80°Cの温度条件は、後述するように、蒸発容器周辺の温度であるが、概ねモノマーの蒸発時の蒸発容易性及びモノマーの基板上での滞留時間を考慮したものである。

【0025】次に、本発明に好適なビニルモノマーの種類について説明をする。すなわち、好適なビニルモノマーとしては、有機高分子薄膜の用途等によるが、有機E

し素子の用途であれば、ホール輸送層としてN-ビニルカルバゾール (PVCz) 及びその誘導体等が好適である。N-ビニルカルバゾールは、ビニルモノマーの中でも、特にホール輸送量が高く、高輝度の発光特性が得られるためである。また、高分子そのものには、エレクトロルミネッセンス性はないか、あるいはほとんどない高分子であるが、ホール移動剤、発光剤及び電子移動剤を添加、混合等することにより、エレクトロルミネッセンス性を有するようになれば、本発明に使用可能である。
かかる場合のビニルモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソプロピル等のメタアクリル酸エステル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のアクリルアミド及びその誘導体等が好適である。

【0026】また、高分子液晶の用途としては、高分子そのものに液晶性を有するものとして、液晶性メタアクリル酸エステル（フェニルベンゾエート基をメソゲン基とする1官能メタアクリル酸エステル）、液晶性アクリル酸エステル（フェニルベンゾエート基をメソゲン基とする1官能アクリル酸エステル）及びこれらの誘導体等のビニルモノマーが好適である。

【0027】さらに、高分子そのものには、液晶性がないか、あるいはほとんどない高分子であるが、低分子液晶を添加、混合等することにより、液晶性を有するようになれば、本発明に使用可能である。かかる場合のビニルモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソプロピル等のメタアクリル酸エステル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のアクリルアミド及びその誘導体等が好適である。

【0028】その他、本発明の用途によっては、2官能または3官能の架橋可能なビニルモノマーを単独または併用して用いることも好適である。架橋構造を導入することにより、耐酸化性や耐熱性が向上し、結果として有機EL素子や高分子液晶等に使用した場合に、耐久性が著しく向上するためである。

【0029】ここで、具体的な架橋可能なビニルモノマーとしては、他のビニルモノマーと相溶性が良好な観点からジビニルベンゼン等が好適である。また、かかる架橋可能なビニルモノマーと単官能のビニルモノマーを混合して使用する場合の、前記架橋可能なモノマーの添加量としては、単官能のビニルモノマー100重量部に対して、0.1～20重量部が好適であり、最適には、1～10重量部の範囲である。

【0030】添加量が、0.1重量部未満では、架橋効

果に乏しくなり、20重量部を越えると、ITOガラス等への接着力が低下したり、あるいは高分子液晶等の用途において、電圧応答性が著しく低下するおそれがあるためである。

【0031】但し、高分子液晶等において、ITO側には、単官能の非架橋性の液晶性のビニルモノマーを重合積層しておき、さらにその上に、架橋系のビニルモノマーを重合積層すれば、液晶成分の移動を阻害して、電圧応答性を低下させることなく、耐酸化性や耐熱性が向上する点で好適である。

【0032】次に、本発明において、ビニルモノマーの選択の際、モノマーから重合されたポリマーのガラス転移点 (Tg) が-30℃以上になるようにするのが好適である。Tgが-30℃未満では、できた高分子薄膜が粘着性を有し、ゴミが付着しやすくなったり、薄膜の機械的強度に乏しくなり、薄膜の使用が制限されるおそれが生じるためである。

【0033】また、本発明において、上述のビニルモノマー中に、ビニルモノマー100重量部に対して、0.1～10重量部のラジカル発生剤や光増感剤を添加することも好適である。より、紫外線やレーザー光による重合を容易にし、周囲の酸素等の影響を低下させることが可能となるためである。

【0034】なお、本発明におけるビニルモノマーは、使用勝手の良さから、室温で固体又は液体であることが好適であり、また1種または2種以上併用して使用可能である。

【0035】（蒸発容器）蒸発容器は、本発明において、“るつぼ”等に代表される、ビニルモノマーを蒸発可能に保持可能なものと定義される。本発明において、特に蒸発容器の形状や材質等は特に限定されるものではないが、パン状、平板状、箱状のものが好適に使用可能であり、また、インジェクション装置等の形態も、連続的にビニルモノマーを供給可能となる点で好適である。

【0036】さらに、蒸発容器の材質としては、ビニルモノマーを蒸発しやすいように、かかる容器を加熱することが可能とすべく、耐熱性を有する材質、具体的に、ガラス製、セラミック製、磁性材料等が好適である。また、かかる蒸発容器は、加熱装置を具備したものが好適であり、ヒーターや誘電加熱機あるいは温調器を有するものが好適である。

【0037】ここで、蒸発容器の温度は、前述のとおり、ビニルモノマーの蒸発速度及び蒸着速度と密接な関係を有しており、30～80℃の範囲が好適である。蒸発容器の温度が、30℃未満では、高分子薄膜の蒸着速度が著しく遅くなり、非能率的になるおそれがあり、一方、80℃を越えると、ビニルモノマーの蒸発速度が早くなり、基板上に滞留し、重合する速度よりも、再びモノマーが基板から蒸発する速度が小さくなり、結果として基板上に蒸着されて積層する残存モノマーの量が多く

なるおそれがあつたためである。

【 0 0 3 8 】 なお、蒸発容器は、一つと限らず、2種類以上のビニルモノマーまたはビニルモノマーと金属、ビニルモノマーとその他の高分子等を併用使用する場合には、それに従つて、容器数も揃えるのが好適である。

【 0 0 3 9 】 その他、薄膜の厚さや均一性を調整しさらには、使用性、経済性を向上させるため、蒸発容器の付属品として、当該蒸発容器の開閉自在な蓋としての役割を果たす、シャッター機構を有することが好適である。

10 真空度や温度条件が安定した後、任意に、高分子薄膜の作成が可能となるためである。なお、シャッター機構は、瞬時に移動可能で、ビニルモノマーに侵されることないよう、軽量で離系性に富んだフッソ系樹脂あるいはフッソ系樹脂で被膜された高分子材料等から構成されていることが好適である。また、かかるシャッターとして、電磁弁等を用いることも好適である。

【 0 0 4 0 】 (真空条件) 本発明の方法は、 10^{-5} ~ 10^{-2} Pa の真空条件を利用することを必須用件としている。真空条件が、 10^{-5} Pa 未満では、ビニルモノマーの再蒸発する割合が著しく高くなり、薄膜形成が困難となつたり、あるいは真空度を得るのに所要時間が著しく長くなり、不経済となるためであり、一方、 10^{-2} Pa に達しない真空度では、基板からビニルモノマーが再蒸発する割合が著しく減少し、飛来したモノマーは、ほとんどすべて基板に付着するものの、モノマーは重合しやすい部分でのみ重合し、逆に重合度が極めて低くなつたり、あるいは未反応モノマーの含有量が多くなるおそれがあるためである。また、かかるバランスがさらに好適な観点から、 10^{-4} ~ 10^{-3} Pa の真空条件が最適である。

【 0 0 4 1 】 なお、真空条件は、一般に真空ポンプを用いて真空容器内で達成されるが、真空度が高いために、真空ポンプの種類としては、拡散ポンプ、ターボ分子ポンプ、イオンポンプ、クライオポンプ、油回転ポンプ等が使用可能であり、真空容器もステンレス、アルミニウム、ステンレスーアルミニウム合金、ガラス等の材料からできた容器が使用可能である。

【 0 0 4 2 】 また、真空条件としての基板周辺温度は、モノマーの種類により、若干変化するが、-30 ~ 30 °C の温度が概ね好適である。-30 °C 未満の温度では、著しく重合反応速度が低下するおそれがあり、一方、30 °C を越えると、基板からのモノマーの再蒸発量が多くなり、得られるポリマー量が著しく減少するおそれがあるためである。

【 0 0 4 3 】 更に、ビニルモノマーの蒸発源である蒸発容器は、前述のとおり、ビニルモノマーが収容される“るつぼ”であり、かかる蒸発容器の温度としては、30 ~ 80 °C の温度範囲に加熱されていること好適である。30 °C 未満の温度では、ビニルモノマーの蒸発が不十分となり、高分子薄膜の蒸着速度が遅くなるおそれがあつたためである。

あり、一方で 80 °C を越えると、モノマーの重合速度よりも蒸発速度が早くなり、高分子薄膜中の残存モノマーの量が増加するおそれがあるためである。

【 0 0 4 4 】 (紫外線またはレーザー光) 本発明で利用される、紫外線またはレーザー光は、ビニルモノマーから水素を引き抜くことにより、ラジカルを発生させ、ビニルモノマーを重合させる機能を有するものである。ここで、紫外線またはレーザー光を本発明における必須要件としたのは、迅速かつ簡便に有機高分子薄膜を得るためにである。

【 0 0 4 5 】 紫外線の供給源としては、連続スペクトル光源としての、重水素ランプ、キセノンランプ、水銀安定キセノンランプ、蛍光灯付低圧水銀ランプ、光変調管が使用可能であり、ラインスペクトロ光源としては、キャピラリランプ、低圧水銀ランプ、ホローカソードランプ、シースルー型ホローカソードランプ、Znランプ、Cdランプ等が該等する。

【 0 0 4 6 】 また、レーザー光の供給源としては、He - Ne レーザー、エキシマレーザー、Ar レーザー、CO₂ レーザー、ルビーレーザー、YAG レーザー、色素レーザー等が該等する。

【 0 0 4 7 】 なお、紫外線を照射したのち、レーザー光を照射し、更に有機高分子薄膜の重合度を向上させることも好適である。レーザー光は、よりエネルギーレベルが高く、高分子内部まで十分に重合可能となるためである。

【 0 0 4 8 】 また、本発明に好適な紫外線またはレーザー光の強度については、紫外線源としての低圧水銀ランプの場合は、10 ~ 300 W 程度であり、またレーザー光の強度としては、1 mJ 以下程度である。

【 0 0 4 9 】 (基板) 本発明で使用される基板は、有機高分子薄膜の用途等にもよるが、Ag 蒸着ガラス、シリコン板、ITO 透明電極ガラス、ポリカーボネート等が使用可能である。例えば、Ag 蒸着ガラスやシリコン板は、IR スペクトル測定の用途に適しており、ITO 透明電極ガラスは、EL 素子や液晶素子の用途に適しており、ポリカーボネートは、透明性、軽量性を要求される用途に適している。

【 0 0 5 0 】 また、基板の形態も特に限定されるものではないが、用途に応じて、平板状、曲面状、でこぼこ状表面、穴空き状、箱状等のものが好適に使用可能である。

【 0 0 5 1 】 次に、基板と蒸着容器との位置関係を説明する。本発明においては、基板と蒸着容器との間の距離が、使用するビニルモノマーの平均自由行程以下であることが好適である。かかる距離に設定することにより、蒸発したビニルモノマーが、蒸発中に反応する割合が著しく低下し、より均一な高分子薄膜が作成可能となるためである。ここで、平均自由行程は、真空度、温度、モノマーの種類等から求められが、具体的に、 10^{-4} Pa

a 程度の真空度では、ビニル化合物の平均自由行程は、1 m 程度であり、従って、本発明において、蒸発容器と基板との距離は、1 m 未満であれば好適である。なお、CVD 技術においては、一般に真空度が低く、平均自由行程が著しく短く、基板に到達する前に、反応しやすく、均一な高分子薄膜が形成されにくいという点で本発明と対比される。

【0052】(有機高分子薄膜) 本発明の有機高分子薄膜は、有機高分子薄膜の用途等によるが、厚さは、5 ~ 1 0 0 nm の範囲が好適である。厚さが、5 nm 未満では、基板の凹凸の影響を受けやすく、均一かつ平滑な薄膜面が得られないおそれがあるためである。一方、厚さが 1 0 0 nm を越えると、作製に時間がかかったり、基板との密着力が低下したり、薄膜としての特性のばらつきが大きくなるおそれが生じるためである。

【0053】また、有機EL 素子の用途においては、最適な発光特性(高輝度)及び低駆動電圧特性を考慮して、6 ~ 1 0 0 nm の範囲が最適である。さらに、高分子液晶の用途においては、必要な起動電圧を低減させ、また一定の機械的強度を得るために、5 ~ 2 0 nm の範囲が最適である。

【0054】なお、かかる膜厚は、膜圧モニターとして、水晶振動子式モニターを用いて、高分子薄膜の重量により変化する振動数から推定することが可能である。また、かかる膜圧モニターは、基板近傍に配置されることが好適である。本発明に好適な極めて薄い膜厚を、精度良く制御するためである。

【0055】(応用例) 本発明の、光誘起蒸着重合法を用いて成膜した、高分子薄膜の応用例について、以下説明する。

【0056】A EL 素子1

(1) ITO ガラスを基板として用い、陽電極としての ITO 蒸着側に、ホール輸送層として、N-ビニルカルバゾール等の約 50 nm の薄膜層を光誘起蒸着重合法により積層する。

【0057】(2) 約 50 nm の厚さの発光層を兼ねた電子輸送層を、ホール輸送層に重ねて真空蒸着法により積層する。なお、電子輸送層には、例えば、シリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(Å 1 q)等を用いることが好適である。

【0058】(3) 陰電極として、Mg / Ag (重量比で 10 / 1) 等を電子輸送層表面に真空蒸着する。

【0059】(4) 陽電極と陰電極を電源を介して接続することにより、積層型のEL 素子とする。

【0060】B EL 素子2

(1) ITO ガラスを基板として用い、陽電極としての ITO 蒸着側に、ホール輸送層として、N-ビニルカルバゾールの約 1 0 0 nm の薄膜層を光誘起蒸着重合法により積層する。

【0061】(2) その際、電子移動剤として、オキサ

ジアソール等を、発光剤として、クマリン 6 またはクマリン 7 等を、同時に真空蒸着し、薄膜中に導入する。

【0062】(3) 陰電極として、Mg / Ag (重量比で 10 / 1) 等を薄膜表面に真空蒸着する。

【0063】(4) 陽電極と陰電極を電源を介して接続することにより、単層型のEL 素子とする。

【0064】C 液晶素子1

(1) ITO ガラスを基板として用い、陽電極としての ITO 蒸着側に、メタアクリル酸エステル、アクリル酸エステル等のビニルモノマーを光誘起蒸着重合法により、約 1 5 nm の厚さに積層する。

【0065】(2) その際、液晶分子として、4-シアノフェニル 4'-ヘキシロキシベンゾエート(CPHOB)、4-シアノ 4'-ペントキシビフェニル(5OCB)、4-シアノ 4'-ヘプトキシビフェニル(7OCB)、4-ヘキシロキシフェニル 4'-ペンチルベンゾエート(HPPB)等を同時に真空蒸着し、薄膜中に導入する。

【0066】(3) 陰電極として、透明電極フィルムまたは透明電極ガラス等を用いて、高分子液晶側からサンドイッチする。

【0067】(4) 陽電極と陰電極を電源を介して接続することにより、液晶素子とする。

【0068】D 液晶素子2

(1) ITO ガラスを基板として用い、陽電極としての ITO 蒸着側に、液晶性メタアクリル酸エステル(フェニルベンゾエート基をメソゲン基とする 1 官能メタアクリル酸エステル)、液晶性アクリル酸エステル(フェニルベンゾエート基をメソゲン基とする 1 官能アクリル酸エステル)等のビニルモノマーを光誘起蒸着重合法により、約 1 5 nm の厚さに積層する。

【0069】(2) 陰電極として、透明電極フィルムまたは透明電極ガラス等を用いて、高分子液晶側からサンドイッチする。

【0070】(3) 陽電極と陰電極を電源を介して接続することにより、液晶素子とする。

【0071】

【実施例】

(実施例 1) 図 1 に示す光誘起重合装置を用いて、本発明の方法により、以下の有機高分子薄膜を作成した。すなわち、

(1) 図 1 の温調可能なルツボに、エレクトロルミネッセンス用材料として N-ビニルカルバゾールのモノマーを入れ、253°K の温度に保持した。

【0072】(2) 真空チャンバーを油回転ポンプを用いて数 Pa まで減圧した。

【0073】(3) 次にターボポンプを作動させ、1 × 10⁻⁴ Pa 程度まで、更に真空引きした。

【0074】(4) 基板として、Ag 蒸着ガラスを用い、かかる基板の温度を 270°K に調整した。

【0075】(5) ルツボ温度を310°Kに温調した後、低圧水銀ランプ(20W)を点灯した。

【0076】(6) シャッターを開けて、基板にN-ビニルカルバゾールの高分子を、膜圧モニターで調べながら、堆積させた。なお、高分子の堆積中の真密度は、約 4×10^{-4} Paであり、蒸着速度は、膜厚モニター上で、約1.8nm/minであった。

【0077】(7) そして、得られたN-ビニルカルバゾールの高分子をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)で測定したところ、平均分子量として 1.1×10^4 と高い値が得られた。

【0078】(比較例1) 真空度を約 4.0×10^{-2} Paにした以外は、実施例1と同様に、N-ビニルカルバゾールモノマーのAg蒸着ガラスへの蒸着実験を行った。

【0079】しかしながら、基板上には、モノマーが若干付着したのみであり、N-ビニルカルバゾールポリマーの高分子薄膜を得ることはできなかった。

【0080】(比較例2) 実施例1と同様の実験装置を用い、基板温度は室温、るつぼ温度は693°Kの条件下において、N-ビニルカルバゾールポリマー(平均分子量 1.8×10^5)のAg蒸着ガラスへの蒸着実験を行った。

【0081】しかしながら、基板上には、モノマーが2~3個結合した程度のオリゴマーが付着したのみであり、N-ビニルカルバゾールポリマーは熱分解し、基板上でフィルム化することはできなかった。

【0082】(実施例2) 図1に示す光誘起重合装置を用いて、本発明の方法により、以下の有機高分子薄膜を作成した。

【0083】すなわち、

(1) 図1の温調可能なルツボに、室温で固体のN-メチロールアクリルアミドを入れ、253°Kの温度に保持した。

【0084】(2) 真空チャンバーを油回転ポンプを用いて数Paまで減圧した。

【0085】(3) 次に、ターボポンプを作動させ、 1×10^{-4} Pa程度まで、更に真空引きした。

【0086】(4) 基板として、Ag蒸着ガラスを用い、かかる基板の温度を265°Kに調整した。

【0087】(5) ルツボ温度を323°Kに温調した後、低圧水銀ランプ(20W)を点灯した。

【0088】(6) シャッターを開けて、基板にN-メチロールアクリルアミドの高分子を膜圧モニターで調べながら、蒸着させた。なお、高分子の堆積中の真密度は、約 6×10^{-4} Paであり、蒸着速度は、膜厚モニター上で、約3.6nm/minであった。

【0089】(7) そして、得られたN-メチロールアクリルアミドの高分子をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)で測定したところ、平均分子量とし

て 8×10^3 の値が得られた。

【0090】(実施例3) 実施例1において、Ag蒸着ガラスのかわりに、ネサ(ITO)ガラスを使用し、 1.3×10^{-4} Paの真密度、基板温度が270°K、ルツボ温度が320°Kの条件で、同様の実験を行った。その結果、高分子量のN-ビニルカルバゾールの高分子が得られ、膜厚は、40nmであった。

【0091】(実施例4) 実施例1において、N-ビニルカルバゾールのかわりに、オクタデシルアクリレートを用い、基板温度が270°K、ルツボ温度が340°K、蒸着速度は、4nm/minの条件で、同様の実験を行った。

【0092】その結果、高分子量のオクタデシルアクリレートが得られた。また、赤外分光光度計により、重合前後の赤外吸収スペクトルを測定したところ、図2に示すように、重合後の蒸着物からは、ビニル結合の吸収スペクトルが完全に消失しており、残存モノマーは、検出外量しか含まれていないことが確認された。

【0093】

20 【発明の効果】本発明により、ビニルモノマーから高分子量、高純度の、均一な薄膜作成が可能となった。従つて、例えば有機EL素子として用いられた場合に、駆動電圧が低く、長期発光特性に優れ、また高分子液晶として用いられた場合に、不純物が少なく解像度や長期安定性に優れた高分子材料を提供できるようになった。

【0094】また、高分子量のビニル化合物が得られるようになつたため、アモルファス状態を長期に渡って保持可能となり、低分子物に特有の結晶化を生じやすいという問題も解決された。

30 【0095】さらに、N-ビニルカルバゾール等の一般的な光重合等では重合困難なビニルモノマーを使用して高分子薄膜を作成することも可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において使用した、光誘起蒸着重合装置の概要を示す図である。

【図2】本発明の実施例4において成膜した、オクタデシルアクリレートの重合前後の赤外吸収スペクトルである。なお、図中、上記のスペクトルが、重合前のオクタデシルアクリレートであり、下記のスペクトルが、重合後のオクタデシルアクリレートを示す赤外吸収スペクトルである。

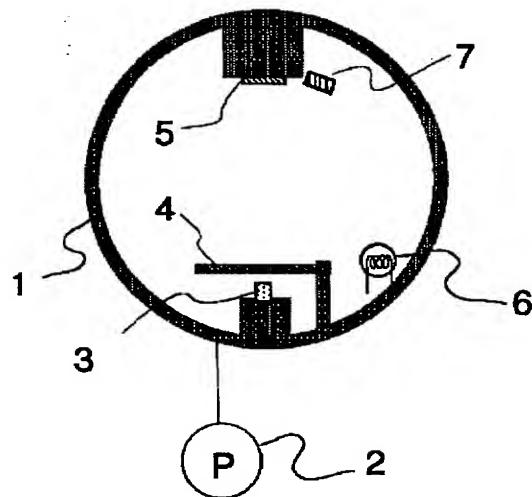
【図3】本発明の光誘起蒸着重合法により得られた高分子薄膜を利用した有機EL素子の概略図である。

【符号の説明】

- 1: 容器
- 2: 真空ポンプ(油回転ポンプ及びターボポンプ)
- 3: 蒸発容器(ルツボ)
- 4: シャッター
- 5: 基板
- 6: 低圧水銀ランプ

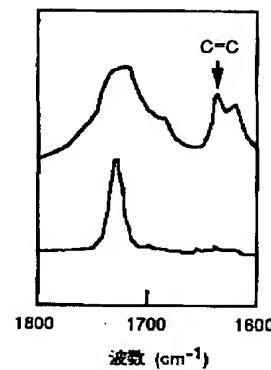
7 : 膜厚モニター
8 : 電源
9 : 陰電極
10 : 発光層

【図 1】



11 : ホール輸送層
12 : 透明陽電極
13 : ガラス基板

【図 2】



【図 3】

